

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP
ROOS
Brucknerstrasse 20
40593 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 20 July 2001 (20.07.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference H33574	
International application No. PCT/EP00/09387	International filing date (day/month/year) 26 September 2000 (26.09.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

REKOWSKI, Volker
Im Stengelken 6
44892 Bochum
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

The person indicated in Box No. 1 has now been recorded as inventor/applicant for the US only.

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Elisabeth KÖNIG

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

P ENT COOPERATION TREA

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 July 2001 (18.07.01)	
International application No. PCT/EP00/09387	Applicant's or agent's file reference H33574
International filing date (day/month/year) 26 September 2000 (26.09.00)	Priority date (day/month/year) 02 October 1999 (02.10.99)
Applicant BRANDT, Lutz et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 April 2001 (28.04.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Elisabeth KÖNIG Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PCT

**NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP.
ROOS
Brucknerstrasse 20
40593 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Stamp: 30. Juli 2001

Frist:

Date of mailing (day/month/year)

20 July 2001 (20.07.01)

Applicant's or agent's file reference

H33574

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP00/09387

International filing date (day/month/year)

26 September 2000 (26.09.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒

the applicant

☒

the inventor

☐

the agent

☐

the common representative

Name and Address

REKOWSKI, Volker
Im Stengelken 6
44892 Bochum
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐

the person

☐

the name

☐

the address

☐

the nationality

☐

the residence

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

The person indicated in Box No. 1 has now been recorded as inventor/applicant for the US only.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒

the receiving Office

☐

the International Searching Authority

☒

the International Preliminary Examining Authority

☐

the designated Offices concerned

☒

the elected Offices concerned

☐

other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Elisabeth KONIG

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP
ROOS
Brucknerstrasse 20
40593 Düsseldorf
ALLEMAGNE

18. Dez 2000

Frist:

Vorfrist:

Date of mailing (day/month/year)

06 December 2000 (06.12.00)

Applicant's or agent's file reference

H33574

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP00/09387

International filing date (day/month/year)

26 September 2000 (26.09.00)

1. The following indications appeared on record concerning:



the applicant



the inventor



the agent



the common representative

Name and Address

KURZ, Christine
Pfaffenberger Weg 30
42659 Solingen
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:



the person



the name



the address



the nationality



the residence

Name and Address

KURZ, Christine
Eulerweg 5d
42659 Solingen
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:



the receiving Office



the designated Offices concerned



the International Searching Authority



the elected Offices concerned



the International Preliminary Examining Authority



other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

V. Gross

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H33574	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09387	International filing date (<i>day/month/year</i>) 26 September 2000 (26.09.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 02 October 1999 (02.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B05D 7/00		
Applicant E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☐ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☐ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 28 April 2001 (28.04.01)	Date of completion of this report 01 February 2002 (01.02.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09387

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments*):

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-21, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-9, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09387

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: DE-C-196 35 447 (HERBERTS GMBH), 20 November 1997
(1997-11-20)

D2: DE-A-196 04 177 (HENKEL KGAA), 7 August 1997 (1997-08-07)

Document D1 (see page 2, lines 38-42; page 3, lines 10-41; page 4, lines 5-12 and 62-64; Claims 1 and 7; Examples - Systems 1 and 4-6) discloses a process for applying a clear lacquer coating to a pre-dried and cured base coat. The repair lacquer is characterised by its hardness, flexibility and scratch resistance. Claim 7 in D1 specifies polyurethane (meth)acrylates and reactive thinners as binders for the radically polymerisable clear lacquer. The preferred proportion of reactive thinner is 5-30 wt.% of the total quantity of clear lacquer (see page 3). The molecular weight (Mn) of the polyurethane (meth)acrylates (see page 3) is between 200 and 10000.

D1 does not specify the methacryloyl functionality of the polyurethane (meth)acrylates. Even in the examples, the starting product for the production of the clear lacquer is so vaguely defined (e.g. "commercially available urethane diacrylates") that it is not possible to estimate the methacryloyl functionality of the polyurethane (meth)acrylates. Claims 1-9 of the present application are therefore novel over D1.

In the examples and comparative examples described in the application, the applicant shows that the choice of the claimed and specified range for (meth)acryloyl functionality is not random, but rather has a definite influence on the residual gloss and elasticity (see Tables 2 and 3, Comparative Examples 2m and 3n). A comparison between what are referred to as Comparative Examples 2k, 2l and 2n and 3l, 3m and 3n (it is not clear to what extent the resin solution in Example 1f can be said to be a comparative example) also shows the influence of functionality on elasticity and in particular on residual gloss with polyurethane (meth)acrylates having the same solids content and the same molecular weight.

A person skilled in the art taking D1 as a starting point and addressing the technical problem of devising improved clear lacquer coatings and a process for applying clear lacquer coatings to a base coat would not find anything either in D1 or in any of the other documents cited in the search report to suggest the choice of a particular methacryloyl functionality as a solution to the problem.


The subject matter of Claims 1-9 is therefore inventive (PCT Article 33(3)).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H33574 hues	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09387	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 26/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B05D7/00		
Anmelder E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY et al		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none">I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des BerichtsII <input type="checkbox"/> PrioritätIII <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche AnwendbarkeitIV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der ErfindungV <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser FeststellungVI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte UnterlagenVII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen AnmeldungVIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 28/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 01.02.2002	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Feldmann, G Tel. Nr. +49 89 2399 8300	



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

1.) Es wird auf folgende Druckschriften Bezug genommen:

D1: DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20. November 1997 (1997-11-20)

D2: DE 196 04 177 A (HENKEL KGAA) 7. August 1997 (1997-08-07)

In D1 (S.2, Z. 38-42, S.3, z.10-41, S. 4, Z.5-12 und Z. 62-64, Anspr.1 und 7; Beispiele : System 1,4-6) wird ein Verfahren zur Klarlackbeschichtung vorgetrockneter und gehärteter Basislacke offenbart. Die Reparaturlackierung zeichnet sich durch hohe Härte, Elastizität und Kratzfestigkeit aus. Als Bindemittel des radikalisch polymerisierbarer Klarlacks werden Polyurethan(meth)acrylate und Reaktivverdünner in Anspr. 7 des Dokuments D1 genannt. Die bevorzugte Menge an Reaktivverdünner beträgt 5-30 Gew.% des Gesamtklarlacks (siehe S.3). Das Molekulargewicht (M_n) der Polyurethan(meth)acrylate (siehe S.3) liegt im Bereich 200-10 000.

Die Methacryloylfunktionalität der Polyurethan(meth)acrylate wird in D1 nicht genannt. Selbst in den Beispielen von D1 werden die Ausgangsprodukte zur Herstellung des Klarlacks so vague definiert (z.B. "handelsübliche Urethandiacrylate"), daß sie keine Abschätzung einer Methacryloylfunktionalität des Polyurethan(meth)acrylats zulassen. Daher sind Anspr. 1-9 neu gegenüber D1.

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen der Anmeldung zeigt der Anmelder, daß die Auswahl des beanspruchten, spezifizierten Bereichs für die (Meth)acryloylfunktionalität (siehe: Vergleich der Elastizitäten in Tabellen 2 und 3: (Der Vergleich zwischen den Vergleichsbeispielen Beispiele 2k-2n zeigt zusätzlich den alleinigen Einfluß der Funktionalität auf die Elastizität bei gleichem Feststoffgehalt und gleichem Molekulargewicht der eingesetzten Polyurethan(meth)acrylaten).

Wenn sich der Fachmann ausgehend von D1 die technische Aufgabe gestellt hat verbesserte Klarlackbeschichtungen und ein Verfahren zur Beschichtung von Basislacken mit diesem Klarlack bereitzustellen so wird weder in D1 und noch in einem weiteren im Recherchenbericht zitierten Dokument die Lehre erteilt, daß die Wahl einer bestimmten Methacryloylfunktionalität zur Lösung des Problems beitragen könnte.

Daher sind Anspr. 1-9 erfinderisch (Art. 33(3)PCT).

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09387

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 05 FEB 2002



WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H33574 hues	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09387	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 26/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B05D7/00		
Anmelder E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY et al		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 28/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 01.02.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Feldmann, G Tel. Nr. +49 89 2399 8300 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung, Seiten:
 - ☐ Ansprüche, Nr.:
 - ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09387

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

1.) Es wird auf folgende Druckschriften Bezug genommen:

D1: DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20. November 1997 (1997-11-20)

D2: DE 196 04 177 A (HENKEL KGAA) 7. August 1997 (1997-08-07)

In D1 (S.2, Z. 38-42, S.3, z.10-41, S. 4, Z.5-12 und Z. 62-64, Anspr.1 und 7; Beispiele : System 1,4-6) wird ein Verfahren zur Klarlackbeschichtung vorgetrockneter und gehärteter Basislacke offenbart. Die Reparaturlackierung zeichnet sich durch hohe Härte, Elastizität und Kratzfestigkeit aus. Als Bindemittel des radikalisch polymerisierbarer Klarlacks werden Polyurethan(meth)acrylate und Reaktivverdünner in Anspr. 7 des Dokuments D1 genannt. Die bevorzugte Menge an Reaktivverdünner beträgt 5-30 Gew.% des Gesamtklarlacks (siehe S.3). Das Molekulargewicht (Mn) der Polyurethan(meth)acrylate (siehe S.3) liegt im Bereich 200-10 000.

Die Methacryloylfunktionalität der Polyurethan(meth)acrylate wird in D1 nicht genannt. Selbst in den Beispielen von D1 werden die Ausgangsprodukte zur Herstellung des Klarlacks so vague definiert (z.B. "handelsübliche Urethandiacrylate"), daß sie keine Abschätzung einer Methacryloylfunktionalität des Polyurethan(meth)acrylates zulassen. Daher sind Anspr. 1-9 neu gegenüber D1.

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen der Anmeldung zeigt der Anmelder, daß die Auswahl des beanspruchten, spezifizierten Bereichs für die (Meth)acryloylfunktionalität (siehe: Vergleich der Elastizitäten in Tabellen 2 und 3: (Der Vergleich zwischen den Vergleichsbeispielen Beispiele 2k-2n zeigt zusätzlich den alleinigen Einfluß der Funktionalität auf die Elastizität bei gleichem Feststoffgehalt und gleichem Molekulargewicht der eingesetzten Polyurethan(meth)acrylaten).

Wenn sich der Fachmann ausgehend von D1 die technische Aufgabe gestellt hat verbesserte Klarlackbeschichtungen und ein Verfahren zur Beschichtung von Basislacken mit diesem Klarlack bereitzustellen so wird weder in D1 und noch in einem weiteren im Recherchenbericht zitierten Dokument die Lehre erteilt, daß die Wahl einer bestimmten Methacryloylfunktionalität zur Lösung des Problems beitragen könnte.

Daher sind Anspr. 1-9 erfinderisch (Art. 33(3)PCT).

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09387

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/24946 A3

(15) Internationale Patentklassifikation⁷: B05D 7/00, 7/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09387

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2000 (26.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 433.8 2. Oktober 1999 (02.10.1999) DE
199 56 659.3 25. November 1999 (25.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COM-
PANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE
19898 (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRANDT, Lutz
[DE/DE]; Kupferdreher Strasse 105, 45257 Essen (DE).

FLOSBACH, Carmen [DE/DE]; Marpe 41, 42287 Wup-
pertal (DE). FRIGGE, Eva [DE/DE]; Kohlentreiberweg
9, 45549 Sprockhövel (DE). KRÜMPOLT, Frank-Jür-
gen [DE/DE]; Starenstrasse 103, 42389 Wuppertal (DE).
KURZ, Christine [DE/DE]; Eulerweg 5d, 42659 Solin-
gen (DE). MAAG, Karin [DE/DE]; Kapelle 23, 79594
Inzlingen (DE). MATTEN, Stefanie [DE/DE]; Horather
Strasse 163, 42111 Wuppertal (DE). REKOWSKI, Volker
[DE/DE]; Im Stengelken 6, 44892 Bochum (DE).

(74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN
PROP ROOS; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 4. Oktober 2001

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BASE VARNISH/CLEAR VARNISH-TWO-COAT VARNISHES AND/OR TRANS-
PARENT SEALING LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BASISLACK/KLARLACK-ZWEISCHICHTLACKIERUNGEN
UND/ODER TRANSPARENTEN VERSIEGELUNGSSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a base varnish/clear varnish-two-coat varnish and/or a transparent sealing layer on the outer covering layer of a varnished surface of a substrate by applying a transparent, covering agent which can be hardened by radical polymerization and can also be hardened by exposing said agent to energy rich radiation. A transparent covering agent is used whose hard resin body comprises: I. 70 to 100 weight % of olefinic groups which can undergo radical polymerization and contain oligo- and/or prepolymers and II. 0 to 30 weight % of olefinic groups which can be polymerized and contain reactive diluents having a respective calculated molar mass of less than 500. The components I comprise from 75 to 100 weight % of an aliphatic urethane(meth)acrylate with a (meth)acryloyl functionality of on average 3 to 4.5 per molecule and a calculated molecular mass of at least 826. Said components are formed by conversion of acyclic aliphatic diisocyanates with 8 C-atoms and/or polyisocyanates derived from such diisocyanates comprising low molecular weight aliphatic compounds which have one or more hydroxyl groups in addition to one or more (meth)acryloyl groups.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung und/oder einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats durch Aufbringen eines transparenten, durch radikalische Polymerisation härtbaren Überzugsmittels und Aushärten unter Einwirkung energiereicher Strahlung, wobei ein transparentes Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper besteht aus: I. 70 bis 100 Gew.-% von radikalisch polymerisierbaren, olefinische Gruppen aufweisenden Oligo- und/oder Prepolymeren und II. 0 bis 30 Gew.-% von radikalisch polymerisierbaren, olefinische Gruppen aufweisenden Reaktivverdünnern mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500, wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.-% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, erhältlich durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen.

WO 01/24946 A3

H 33 574

E. I. du Pont de Nemours and Company

Verfahren zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen
und/oder transparenten Versiegelungsschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Überzugsschichten, insbesondere der Klarlackschichten von dekorativen Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen und/oder von transparenten Versiegelungsschichten auf der äußeren Überzugsschicht von lackierten Oberflächen eines Substrats unter Verwendung strahlenhärtender Überzugsmittel, sowie die dabei erhaltenen Substrate.

Aus EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 sind Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen durch Auftrag einer Klarlackschicht aus einem strahlenhärtbaren Überzugsmittel auf eine pigmentierte Basislackschicht und nachfolgende Härtung der Klarlackschicht durch Einwirkung aktinischer Strahlung bekannt. In beiden Patentdokumenten werden unter anderem Klarlackzusammensetzungen beschrieben, die Urethan(meth)acrylate enthalten.

Die Klarlackformulierungen gemäß EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 sind geeignet zur Herstellung kratzfester Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen, die Flexibilität der Zweischichtlackierungen ist jedoch verbesserungsbedürftig. Die in den Beispielen von EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 genannten Klarlacke weisen relativ hohe Gehalte an schwer oder nicht flüchtigen Reaktivverdünnern auf, die nach der Applikation der Klarlacke zu einem unerwünschten Anlösen der Basislackschichten mit der Folge von Farbton- oder Effektabweichungen führen können.

Aus der EP-A-0 568 967 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen durch Auftrag einer wärmehärtbaren Klarlackschicht auf eine pigmentierte Basislackschicht, nachfolgende Wärmehärtung und Auftrag einer weiteren Klarlackschicht auf der Basis von strahlenhärtbaren Überzugsmitteln und nachfolgende Härtung der zweiten Klarlackschicht durch Einwirkung aktinischer Strahlung bekannt.

Die Anforderungen an die Kratzbeständigkeit von Fahrzeuglackierungen steigen ständig. Nach den Beispielen der EP-A-0 568 697 hergestellte Mehrschichtlackierungen sind zwar kratzfest, jedoch sehr spröde.

5

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von transparenten Überzugsschichten, insbesondere im Rahmen von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen und/oder von transparenten Versiegelungsschichten auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Substratoberfläche, wobei die äußere

10 Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht neben hervorragender Kratzfestigkeit eine gute Flexibilität aufweist. Die Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen und/oder Versiegelungsschichten sollen als Fahrzeuglackierung geeignet sein. Farbton- und Effektabweichungen durch Anlösen der Basislackschichten durch den Klarlack sollen nicht auftreten.

15

Die Aufgabe kann gelöst werden, wenn man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgetragene farb- und/oder effektegebende Basislackschicht und/oder eine transparente Überzugsmittelschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Substratoberfläche aufbringt und unter Einwirkung

20 energiereicher Strahlung aushärtet, wobei zur Aufbringung der äußeren Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht ein transparentes Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper als wesentlichen oder einzigen Bestandteil ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat enthält.

25

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung und/oder einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Substratoberfläche, bei dem man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgetragene farb- und/oder effektegebende Basislackschicht und/oder eine transparente Überzugsmittelschicht auf die äußere

30 Überzugsschicht einer lackierten Substratoberfläche aufbringt und unter Einwirkung energiereicher Strahlung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Aufbringung der äußeren Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht ein transparentes

Überzugsmittel verwendet, dessen Harzfestkörper besteht aus:

- I. 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder
5 Prepolymerer und
- II. 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

10 wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit
15 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

20 Unter (Meth)acryl wird hier Acryl- und/oder Methacryl verstanden.

Der Harzfestkörper der im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht verwendeten Überzugsmittel besteht aus Bindemittel (Komponente I) und gegebenenfalls vorhandenem Reaktivverdünner
25 (Komponente II) im vorstehend angegebenen Gewichtsverhältnis. Der Begriff "Harzfestkörper" berücksichtigt nicht, daß die Komponente I oder insbesondere die Komponente II eventuell flüchtige, beispielsweise während Applikation oder Härtung der Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht flüchtige Anteile enthalten kann und schließt derartige Anteile daher nicht aus.

30 Es ist erfindungswesentlich, daß die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 100 Gew.-% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis

- 4,5 pro Molekül, bevorzugt über 3 und unter 4, und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826, beispielsweise bis unter 2500 besteht, wobei das aliphatische Urethan(meth)acrylat erhältlich ist durch Umsetzung eines acyclischen aliphatischen Diisocyanats mit 8 C-Atomen und/oder auf solchen Diisocyanaten basierenden
- 5 Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.
- 10 Bei Unterschreitung der (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats ist die Kratzfestigkeit der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht nicht zufriedenstellend, während deren Flexibilität die gestellten Anforderungen erfüllt. Bei
- 15 Überschreitung der (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 4,5 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats sind sowohl Kratzfestigkeit als auch Flexibilität der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht nicht zufriedenstellend. Überraschenderweise wird offenbar im Bereich einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül des
- 20 Kratzfestigkeit und Flexibilität der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht durchlaufen.

- Die Verwendung des vorstehend definierten aliphatischen Urethan(meth)acrylats erlaubt Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel mit einem nur geringen
- 25 Gehalt an oder ohne Reaktivverdünner (Komponente II) im Harzfestkörper zu formulieren. Eine Basislackschichten anlösende Wirkung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel kann somit minimiert oder praktisch ausgeschlossen werden.
- 30 Das aliphatische Urethan(meth)acrylat der Komponente I kann hergestellt werden, indem acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen und/oder auf solchen Diisocyanaten

basierende Polyisocyanate mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen umgesetzt werden. Es ist
5 bevorzugt, wenn niedermolekulare aliphatische Diole und/oder Polyole bei der Herstellung der aliphatischen Urethan(meth)acrylate miteingesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Isocyanaten, niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, und bevorzugt miteingesetzten niedermolekularen
10 aliphatischen Diolen und/oder Polyolen wird so gewählt, daß das aliphatische Urethan(meth)acrylat eine (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5, bevorzugt mehr als 3 und unter 4 pro Molekül und eine errechnete Molekularmasse von mindestens 826, beispielsweise bis unter 2500, bevorzugt unter 2000 aufweist. Im bevorzugten Fall des Miteinsatzes von niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder
15 Polyolen bei der Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats der Komponente I beträgt das Verhältnis von Hydroxylequivalenten aus den niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen zu Hydroxylequivalenten aus niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, beispielsweise bevorzugt von 0,05 : 1
20 bis 0,5 : 1.

Die Umsetzung zum aliphatischen Urethan(meth)acrylat kann in einem einzigen Syntheseschritt erfolgen. Werden, wie es bevorzugt ist, niedermolekulare aliphatische Diole und/oder Polyole bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats
25 miteingesetzt, ist die Herstellung in mehreren aufeinander folgenden Syntheseschritten bevorzugt, beispielsweise indem zunächst in einem oder mehreren Syntheseschritten aus Di- bzw. Polyisocyanat und niedermolekularen aliphatischen Diol(en) und/oder Polyol(en) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Urethanprepolymer mit einem auf den Festkörper bezogenen Isocyanatgehalt von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% (berechnet
30 als NCO, Formelgewicht 42) hergestellt wird, welches anschließend mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, zum

aliphatischen Urethan(meth)acrylat umgesetzt wird. Gleiches gilt für den Fall, wenn neben niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, auch niedermolekulare aliphatische Verbindungen, die mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder
 5 mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats eingesetzt werden.

Die Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats kann lösemittelfrei in der Schmelze oder in Gegenwart von inerten Lösemitteln, wie z.B. Xylol, Butylacetat, N-
 10 Methylpyrrolidon bei Temperaturen beispielsweise von 20 bis 80°C erfolgen. Die Lösemittel können anschließend bis zum gewünschten Gehalt entfernt werden, beispielsweise durch Destillation im Vakuum.

Bei den zur Synthese der aliphatischen Urethan(meth)acrylate eingesetzten Di- bzw.
 15 Polyisocyanaten handelt es sich um acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen wie Methylpentandiisocyanat (MPDI) oder Hexandiisocyanat (HDI), sowie bevorzugt auf diesen Diisocyanaten basierende Polyisocyanate, die Heteroatome in die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretidiongruppen
 20 und/oder Biuretgruppen aufweisende, auf acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen, wie z.B. auf MPDI und/oder auf HDI basierende Polyisocyanate. Bevorzugt sind HDI-basierende Polyisocyanate. Besonders bevorzugt sind die in der Lacktechnologie bekannten HDI-basierenden Polyisocyanate, wie das Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und das sich von HDI ableitende Isocyanurat.

25 Bei den zur Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats eingesetzten niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, handelt es sich beispielsweise um Verbindungen aus deren Summenformel sich ein
 30 Molekulargewichtsbereich beispielsweise von 116 bis 340 errechnet. Es kann sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die eine oder mehrere, beispielsweise zwei oder drei Hydroxylgruppen und zugleich eine

oder mehrere, beispielsweise zwei oder drei (Meth)acryloylgruppen als Substituenten tragen. Bevorzugt sind niedermolekulare aliphatische Verbindungen, die jeweils nur eine Hydroxylgruppe und nur eine (Meth)acryloylgruppe tragen. Beispiele sind Pentaerythrittri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Glycerindi- und -mono(meth)acrylat, 5 Trimethylolpropandi- und -mono(meth)acrylat. Beispiele für die bevorzugten, nur eine Hydroxyl- und nur eine (Meth)acryloylgruppe pro Molekül aufweisenden niedermolekularen aliphatischen Verbindungen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, die isomeren Hydroxypropyl(meth)acrylate, die isomeren Hydroxybutyl(meth)acrylate, aber auch Addukte von Glycidyl(meth)acrylat und 10 aliphatischen Monocarbonsäuren oder Addukte von (Meth)acrylsäure und gesättigten Monoepoxidverbindungen wie Versäureglycidylester.

Bei den zur Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats bevorzugt miteingesetzten niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen handelt es 15 sich beispielsweise um Verbindungen aus deren Summenformel sich ein Molekulargewichtsbereich beispielsweise von 62 bis 236 errechnet. Es kann sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu vier Hydroxylgruppen als Substituenten tragen. Beispiele für Polyole sind Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Glycerin. Beispiele für Dirole 20 sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Butylethylpropandiol, Esterdiol 204 (Pivalylpivalat), Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A. Falls die aliphatischen Urethan(meth)acrylate in Wasser selbstemulgierende Eigenschaften besitzen sollen, können entsprechende Mengenanteile von niedermolekularen aliphatischen Diolen 25 und/oder Polyolen, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen aufweisen, bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats mitverwendet werden. Beispielsweise können Carboxylgruppen tragende niedermolekulare aliphatische Dirole und/oder Polyole, wie Dimethylolpropionsäure, beispielsweise in einem dem aliphatischen Urethan(meth)acrylat eine Säurezahl von 15 bis 60 mg KOH/g 30 verleihenden Mengenanteil als niedermolekulares aliphatisches Diol verwendet werden.

Die Komponente I des Harzfestkörpers der Klarlacküberzugsmittel und/oder

Versiegelungsüberzugsmittel kann 0 bis 25, bevorzugt nur 0 bis 10 Gew.-% von den vorstehend beschriebenen aliphatischen Urethan(meth)acrylaten verschiedene Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen, insbesondere (Meth)acryloylgruppen im Molekül aufweisen, enthalten. Solche Poly- oder Oligomere

5 haben beispielsweise zahlenmittlere Molekularmassen (M_n) im Bereich von 500 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und weisen beispielsweise durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen pro Molekül auf. Beispiele für solche Poly- oder Oligomere sind entsprechende (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharz(meth)acrylate,

10 Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, von den aliphatischen Urethan(meth)acrylaten der Komponente I verschiedene Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate. Besonders bevorzugt enthält die Komponente I des Harzfestkörpers der Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel keine von den vorstehend beschriebenen

15 aliphatischen Urethan(meth)acrylaten verschiedene Poly- oder Oligomere mit radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen.

Der Harzfestkörper der Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel kann als Komponente II 0 bis 30, mehr bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und noch bevorzugter

20 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500 enthalten. Es ist besonders bevorzugt, den Anteil der Reaktivverdünner am Harzfestkörper niedrig zu wählen und insbesondere auf die Anwesenheit von Reaktivverdünnern im Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel zu

25 verzichten. Bei den Reaktivverdünnern der Komponente II handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Bei den Reaktivverdünnern kann es sich um flüchtige oder schwer oder nichtflüchtige Verbindungen handeln. Beispiele für Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte

30 Vinylharnstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat. Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol,

Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, sowie deren Gemische.

Bevorzugt enthalten die Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel, 5 Photoinitiatoren, z.B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper. Es ist günstig, wenn die Absorption der Photoinitiatoren im Wellenlängenbereich von 260 bis 450 nm liegt. Beispiele für Photoinitiatoren sind Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische 10 Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel und/oder 15 Versiegelungsüberzugsmittel können thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthalten. Beispiele für thermolabile Radikalinitiatoren sind: organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. Die bevorzugten Einsatzmengen liegen 20 zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel können transparente Pigmente oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive, wie z.B. Antioxidantien, Sensibilisatoren, Verlaufsmittel, 25 Rheologiesteuerer sowie Lichtschutzmittel in lacküblichen Mengen enthalten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel weisen beispielsweise einen Festkörpergehalt von 25 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, ebenfalls bevorzugt 25 bis 60 Gew.-% auf. Als 30 Klarlacküberzugsmittel weisen sie bevorzugt einen Festkörpergehalt von 30 bis 70 Gew.-% auf, als Versiegelungsüberzugsmittel einen Festkörpergehalt von 25 bis 60 Gew.-%.

Der Festkörper wird gebildet durch den Harzfestkörper sowie weitere nicht-flüchtige Bestandteile.

Im allgemeinen handelt es sich bei den Klarlacküberzugsmitteln um Überzugsmittel auf Basis organischer Lösemittel. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann beispielsweise 45 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 60 Gew.-%. Im allgemeinen handelt es sich bei den Versiegelungsüberzugsmitteln ebenfalls um Überzugsmittel auf Basis organischer Lösemittel. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann 30 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 55 Gew.-%. Sowohl die Klarlacküberzugsmittel als auch die Versiegelungsüberzugsmittel enthalten dann flüchtige organische Lösemittel, wie beispielsweise Glykolether, wie Butylglykol, Butyldiglykol, Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldimethylether; Glykoletherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldiglykolacetat, Methoxypropylacetat; Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen für ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 155 bis 185°C) und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Es kann sich bei den Versiegelungsüberzugsmitteln aber auch um wäßrige Überzugsmittel handeln, beispielsweise als Emulsion mit einem Festkörpergehalt von 25 bis 45 Gew.-%. Es kann sich bei den Klarlacküberzugsmitteln ebenfalls auch um wäßrige Überzugsmittel, beispielsweise mit einem Festkörpergehalt von 30 bis 70 Gew.-% handeln, beispielsweise als Emulsion. Dabei kann sowohl bei den Klarlacküberzugsmitteln als auch bei den Versiegelungsüberzugsmitteln der emulgierte Zustand durch Zusatz externer Emulgatoren erreicht werden oder es handelt sich um Systeme, die in Wasser selbstemulgierend wirkende Gruppen, beispielsweise ionische Gruppen enthalten. Die Emulsionssysteme können ebenfalls organische Lösemittel, insbesondere wassermischbare Lösemittel enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Klarlacküberzugsmittel auf zuvor auf

Substrate aufgetragene farb- und/oder wirkgebende, bevorzugt getrocknete oder ausgehärtete Basislackschichten aufgetragen. Die Basislackschichten können aus lösemittelbasierenden oder wässrigen Basislacken aufgetragen werden. Die Basislacke enthalten übliche physikalisch trocknende und/oder chemisch vernetzende Bindemittel, anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Wirkungspigmente, wie z.B. Metallic- oder Perlglanzpigmente sowie gegebenenfalls lackübliche Hilfsstoffe, wie z.B. Katalysatoren, Verlaufsmittel oder Antikratermittel. Diese Basislacke werden auf übliche Substrate entweder direkt oder auf vorbeschichtete Substrate aufgetragen. Die Substrate können vor dem Basislackauftrag z.B. mit üblichen Grundierungs-, Füller- und Zwischenschichten versehen werden, wie sie z.B. für Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor üblich sind. Als Substrate sind Metall- oder Kunststoffteile geeignet, beispielsweise Automobilkarossen und deren Teile. Vor der weiteren Beschichtung mit dem Klarlacküberzugsmittel werden die Basislackschichten abgelüftet oder bevorzugt unter solchen Bedingungen getrocknet und gegebenenfalls chemisch ausgehärtet, beispielsweise eingebrannt, daß sie nur geringe Anteile von flüchtigen Substanzen enthalten. Besonders zum Zeitpunkt der strahleninduzierten Vernetzungsreaktion durch radikalische Polymerisation der als Deckschicht auf die Basislackschicht aufgetragenen Klarlacküberzugsschicht sollen keine wesentlichen Anteile an flüchtigen Bestandteilen mehr in der Basislackschicht enthalten sein. Die Trocknung und gegebenenfalls chemische Aushärtung der Basislackschicht kann bei Umgebungstemperatur oder Temperaturen beispielsweise bis zu 150°C erfolgen. Dabei ist eine chemische Vernetzungsreaktion der Basislackschicht nicht ausgeschlossen.

Die Klarlacküberzugsmittel werden in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise bevorzugt 25 bis 50 µm auf zuvor aufgetragene farb- und/oder wirkgebende Basislackschichten aufgetragen.

Bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Versiegelungsschicht zu versehenen äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats kann es sich um eine Einschichtdecklackierung handeln, bevorzugt handelt es sich um äußere Decklackschichten oder äußere Klarlackschichten mehrschichtiger Lackierungen, insbesondere beispielsweise Basislack/Klarlack-Decklackierungen, von Kraftfahrzeugen

oder Kraftfahrzeugteilen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die äußere Überzugsschicht lackierter Substratoberflächen aufzubringenden Versiegelungsschichten sollen die Beständigkeit
5 der lackierten Substrate gegenüber Verkratzungen, beispielsweise Waschverkratzung oder Verkratzung infolge Gebrauchsbeanspruchung erhöhen. Sie können auf die gesamte sichtbare äußere Oberfläche eines Substrats oder nur auf Teilflächen davon, insbesondere kratzgefährdete Stellen aufgebracht werden. Beispiele für während des Gebrauchs besonders kratzgefährdete Stellen eines Kraftfahrzeugs sind Stellen im Bereich der
10 Schlösser oder Türgriffe sowie von Ladekanten oder Türeinstiegen, insbesondere beispielsweise, wenn es sich um ausladende, unterhalb der Türeinstiege befindliche Schweller handelt, die beim Ein- und Aussteigen einer besonderen Kratzbeanspruchung ausgesetzt sind. Weitere Beispiele für kratzgefährdete Stellen einer Kraftfahrzeugkarosserie sind Stellen, die zur Aufnahme äußerer Lasten geeignet sind,
15 beispielsweise das Dach oder das Fahrzeugheck.

Die Versiegelungsüberzugsmittel werden in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise bevorzugt 10 bis 30 μm auf die äußere Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats aufgebracht. Es kann zweckmäßig sein, die lackierte und zu
20 versiegelnde Oberfläche vor Applikation des Versiegelungsüberzugsmittels anzuschleifen.

Bevorzugt geschieht die Applikation des Klarlacks und/oder Versiegelungsüberzugsmittels durch Spritzauftrag.

25 Gegebenfalls kann vor der Aushärtung des Klarlacküberzugs und/oder des Versiegelungsüberzugs kurz abgelüftet werden. Oftmals ist es zweckmäßig und bevorzugt, das Ablüften durch Erwärmen, beispielsweise bevorzugt unter Zuhilfenahme von Infrarotbestrahlung zu unterstützen. Es kann zweckmäßig sein, Maßnahmen während Applikation und Ablüften zu treffen, die einen Zutritt von Licht einer Wellenlänge
30 kleiner 380 nm weitestgehend unterbinden.

Im Anschluß an die gegebenenfalls gewährte Ablüftphase wird die Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt. Dabei handelt es sich

beispielsweise um Elektronenstrahlung oder bevorzugt um ultraviolette Strahlung. UV-Strahlenquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, bevorzugt von 200 bis 400 nm sind bevorzugt. Beispiele für solche UV-Strahlenquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, -mitteldruck- und -niederdruckstrahler, 5 Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, mikrowellenangeregte UV-Strahler, Schwarzlichtröhren, Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtungen, wie z.B. UV-Blitzlampen.

Die UV-Strahlenquellen können kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitend ausgelegt 10 sein. Eine Möglichkeit für kurzzeitig an- und ausschaltbare (taktbare) UV-Quellen besteht in der Vorschaltung von z.B. beweglichen Blenden oder es werden UV-Blitzlampen eingesetzt.

Die Anordnung der Strahlenquellen ist im Prinzip bekannt, sie kann den Gegebenheiten 15 des Substrats und/oder der mit der unausgehärteten Versiegelungsüberzugsschicht versehenen Stellen eines Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosserie oder deren Teilen angepaßt werden. Beispielsweise kann das Substrat im Ganzen bestrahlt werden, z.B. während des Durchlaufens eines UV-Bestrahlungstunnels oder es kann ein Strahlungsvorhang verwendet werden, der sich relativ zum Substrat bewegt. Außerdem 20 kann über eine automatische Vorrichtung eine punktförmige Strahlenquelle oder ein Kleinflächenstrahler über das Substrat und/oder betreffende Stellen des Substrats geführt werden.

Der Abstand der Strahlenquelle kann fest sein oder er wird auf einen gewünschten Wert 25 der Substratform angepaßt. Die Abstände der Strahlenquellen liegen bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 30 cm, zur Oberfläche der unausgehärteten Klarlackschicht bzw. Versiegelungsschicht.

Selbstverständlich können die beispielhaft aufgezählten Verfahrensmaßnahmen auch 30 kombiniert werden. Das kann in einem einzigen Prozeßschritt erfolgen oder in zeitlich oder räumlich voneinander getrennten Prozeßschritten.

Die Bestrahlungsdauer liegt beispielsweise im Bereich der Dauer eines UV-Blitzes von beispielsweise 100 Millisekunden bis 5 Minuten, je nach verwendetem Bestrahlungsverfahren und Art und Anzahl der UV-Strahlungsquellen. Bevorzugt ist eine Bestrahlungsdauer, d.h. eine eigentliche Einwirkungszeit der UV-Strahlung auf die unausgehärtete Klarlackschicht bzw. Versiegelungsschicht von unter 5 Minuten.

Nach der Aushärtung der Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht kann eine thermische Behandlung derselben durch Konvektion, IR- und/oder NIR-Bestrahlung angeschlossen werden, beispielsweise falls die Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht aus einem thermolabile Radikalinitiatoren enthaltenden Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel aufgebracht worden ist.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen verleihen den mit ihnen versehenen Substraten, beispielsweise Kraftfahrzeugkarossen oder deren Teilen, Widerstandsfähigkeit gegenüber Verkratzungen, beispielsweise Waschverkratzung oder Verkratzung infolge Gebrauchsbeanspruchung. Beispiele für während des Gebrauchs besonders kratzgefährdete Stellen eines Kraftfahrzeugs sind Stellen im Bereich der Schlösser oder Türgriffe sowie von Ladekanten, Türeinstiegen oder Schwellern. Weitere Beispiele für kratzgefährdete Stellen einer Kraftfahrzeugkarosserie sind Stellen, die zur Aufnahme äußerer Lasten geeignet sind, beispielsweise das Dach oder das Fahrzeugheck. Die erfindungsgemäß hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen sind daher besonders geeignet als Fahrzeug- und Fahrzeugteilelackierungen.

Farbton- und Effektabweichungen der Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen als Folge einer Anlösung des Basislacks nach der Applikation des Klarlacks sind nicht zu beobachten. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen und/oder Versiegelungsschichten zeichnen sich aus durch hervorragende Kratzfestigkeit und eine gute Flexibilität.

Beispiele 1a-l (Herstellung von Urethanacrylaten aus Polyol, Polyisocyanat und Butandiolmonoacrylat (BDMA), allgemeine Herstellungsvorschrift):

- 5 Entsprechend Tabelle 1 werden 70 bzw. 80 gew.-%ige Lösungen von Urethanacrylaten hergestellt, indem zunächst das Polyol im Lösemittel (LM) bei 65°C gelöst wird. Anschließend wird bei 65°C das Polyisocyanat zugegeben und der Ansatz auf 70°C geheizt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird bei 80°C bis zur konstanten NCO-Zahl gefahren. Danach werden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und DBTL (Katalysator) in einer Menge von jeweils 0,05 Gew.-%, bezogen auf den gesamten
- 10 Ansatz zugegeben. Bei 60°C wird BDMA so zudosiert, daß 80°C nicht überschritten werden. Anschließend wird nach Erreichen einer NCO-Zahl $< 0,1$ der Festkörpergehalt mit Lösemittel (LM) eingestellt.

Nach diesem Verfahren wurden die in Tabelle 1 angegebenen Beispiele durchgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	LM	1 Mol Polyisocyanat	Mol Polyol	Mol BDMA	Festkörpergehalt (Gew.-%)	errechnete Molmasse	errechnete Funktionalität
1a	Butylacetat	trimeres HDI	0,25 NPG	2,5	80	1279	3,33
1b	Butylacetat	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
1c	Butylacetat	trimeres HDI	0,5 NPG	2	80	1826	4
1d	Butylacetat	trimeres HDI	0,375 NPG	2,25	80	1498	3,6
1e	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
1f	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	70	1230	3,14
1g	o-Xylol	trimeres IPDI	0,125 Hexandiol	2,75	70	1232	3,14
1h	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 BEPD	2,75	80	1130	3,14
1i	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 Hexandiol	2,75	80	1124	3,14
1k	o-Xylol	trimeres HDI	0,083 TMP	2,75	80	1176	3,3
1l	o-Xylol	HDI-Biuret	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
1m	Butylacetat	Trimeres HDI	/.	3	80	1005	3

Verwendete Abkürzungen:

BDMA, Butandiolmonoacrylat

DBTL, Dibutylzinndilaurat

HDI, Hexandiisocyanat

5 IPDI, Isophorondiisocyanat

NPG, Neopentylglykol

BEPD, Butylethylpropandiol

TMP, Trimethylolpropan

10 Beispiel 1n (Herstellung eines Urethanacrylats):

Es wird eine 70 gew.-%ige Lösung eines Urethanacrylats hergestellt, indem zunächst 1,5 mol Pentaerythrittriacrylat in Butylacetat bei 65°C gelöst werden. Anschließend wird bei 65°C 1 mol HDI-Biuret zugegeben und der Ansatz auf 70°C geheizt. Nach Beendigung
15 der exothermen Reaktion wird bei 80°C bis zur konstanten NCO-Zahl gefahren. Danach werden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und DBTL (Katalysator) in einer Menge von jeweils 0,05 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz zugegeben. Bei 60°C werden 1,5 mol BDMA so zudosiert, daß 80°C nicht überschritten werden. Anschließend wird nach Erreichen einer NCO-Zahl $< 0,1$ der Festkörpergehalt auf 70 Gew.-% in Butylacetat
20 eingestellt. Das Urethanacrylat hat eine errechnete Molmasse von 1236 und eine errechnete Funktionalität von 6.

Beispiele 2a-i (Herstellung von Klarlacküberzugsmitteln und Mehrschichtlackierungen, erfindungsgemäß):

25

Die Harzlösungen aus den Beispielen 1a-e und 1h-l werden jeweils mit Butylacetat auf einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-% verdünnt. Jeweils 97 Gew.-Teile dieser Lösungen werden jeweils mit 0,1 Gew.-Teilen eines radikalisch polymerisierbaren Silikon-Verlaufsadditivs, 1 Gew.-Teil eines Lichtschutzmittels (HALS, hindered amine light
30 stabilizer), 0,5 Gew.-Teilen eines UV-Absorbers auf Benztriazol-Basis, 1 Gew.-Teil eines Photoinitiators aus der Gruppe der alpha-Hydroxyketone und 0,4 Gew.-Teilen eines Photoinitiators aus der Gruppe der Acylphosphinoxide vermischt.

Die so erhaltenen Klarlacküberzugsmittel werden jeweils durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 35 µm auf mit einer dreischichtigen Vorbeschichtung aus
 5 kathodischer Tauchlack (KTL)-Grundierung, Füller-, und 10 Minuten bei 80°C getrockneter Basislacksschicht versehene Prüfbleche aufgebracht. Nach 10 minütigem Ablüften bei 60°C wird die Klarlacküberzugsschicht durch UV-Bestrahlung gehärtet (Quecksilbermitteldruckstrahler mit einer Leistung von 100 W/cm, Objektabstand 14 cm, Bandgeschwindigkeit 1,5 m/min).

10 Beispiele 3a-k (Herstellung von Versiegelungsüberzugsmitteln und versiegelten Mehrschichtlackierungen, erfindungsgemäß):

Die Harzlösungen aus den Beispielen 1a bis e und 1h-m werden jeweils mit Butylacetat
 15 auf einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Jeweils 97 Gew.-Teile dieser Lösungen werden jeweils mit 0,1 Gew.-Teilen eines radikalisch polymerisierbaren Silikon-Verlaufsadditivs, 1 Gew.-Teil eines Lichtschutzmittels (HALS, hindered amine light stabilizer), 0,5 Gew.-Teilen eines UV-Absorbers auf Benzotriazol-Basis, 1 Gew.-Teil eines Photoinitiators aus der Gruppe der alpha-Hydroxyketone und 0,4 Gew.-Teilen eines
 20 Photoinitiators aus der Gruppe der Acylphosphinoxide vermischt.

Die so erhaltenen Versiegelungsüberzugsmittel werden jeweils durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 20 µm auf mit einer typischen vierschichtigen
 25 Automobillackierung (kathodische Tauchlack (KTL)-Grundierung, Füller-, Basislack- und Klarlacksschicht) versehene Prüfbleche aufgebracht. Nach 5 minütigem Ablüften bei 60°C wird die Versiegelungsüberzugsschicht durch UV-Bestrahlung gehärtet (Quecksilbermitteldruckstrahler mit einer Leistung von 100 W/cm, Objektabstand 14 cm, Bandgeschwindigkeit 1,5 m/min).

30 Beispiele 2 k-m (Herstellung von Klarlacküberzugsmitteln und Mehrschichtlackierungen, Vergleichsbeispiele):

Es wird wie in den Beispielen 2a-i gearbeitet, wobei jedoch die Harzlösungen aus den Beispielen 1f, g, n verwendet werden.

- 5 Die Klarlacküberzugsmittel 2a-m führten nicht zu einer farbtönverändernden Anlösung des Basislacks.

Tabelle 2 stellt technologische Prüfergebnisse der Mehrschichtlackierungen 2a-m zusammen:

10

Mehrschichtlackierung	Harzlösung aus Beispiel	Restglanz (%) ¹⁾	Elastizität ²⁾
Erfindungsgemäße Beispiele			
2a	1a	84	4,9
2b	1b	80	5,3
2c	1c	82	5,0
2d	1d	80	5,0
2e	1e	83	5,3
2f	1h	79	5,3
2g	1i	82	5,4
2h	1k	83	5,2
2i	1l	82	5,5
Vergleichsbeispiele:			
2k	1f	25	3,6
2l	1g	23	4,3
2m	1n	68	3,2

- 1) Gemessen wurde der Restglanz in % (Verhältnis aus Anfangsglanz (20°) der Mehrschichtlackierung zu deren Glanz nach Waschverkratzung, Glanzmessung

jeweils bei einem Beleuchtungswinkel von 20°). Die Waschverkratzung wurde unter Verwendung der Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler durchgeführt (vgl. Th. Klimmasch und Th. Engbert, Entwicklung einer einheitlichen Laborprüfmethode für die Beurteilung der Waschstraßenbeständigkeit von Automobil-Decklacken, in DFO-Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, Technologie-Tage, Berichtsband des Seminars am 29. und 30.4.97 in Köln, Herausgeber Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf).

- 2) Gemessen wurde die Tiefung gemäß DIN ISO 1520.

Beispiele 3 l-n (Herstellung von Versiegelungsüberzugsmitteln und versiegelten Mehrschichtlackierungen, Vergleichsbeispiele):

Es wird wie in den Beispielen 3a-k gearbeitet, wobei jedoch die Harzlösungen aus den Beispielen 1f, g, n verwendet werden.

Tabelle 3 stellt technologische Prüfergebnisse der versiegelten Mehrschichtlackierungen 3a-n zusammen:

Versiegelte Mehrschichtlackierung	Harzlösung aus Beispiel	Restglanz (%) ¹⁾	Elastizität ²⁾
erfindungsgemäße Beispiele			
3a	1a	84	5,8
3b	1b	80	6,2
3c	1m	80	6,3
3d	1c	82	5,5
3e	1d	80	5,8
3f	1e	83	6,0
3g	1g	79	6,1
3h	1i	82	6,0
3i	1k	83	5,9
3k	1l	82	6,0
Vergleichsbeispiele:			
3l	1f	25	4,5
3m	1g	23	6,0
3n	1n	68	3,8

1) Gemessen wurde der Restglanz in % (Verhältnis aus Anfangsglanz (20°) der versiegelten Mehrschichtlackierung zu deren Glanz nach Waschverkratzung, Glanzmessung jeweils bei einem Beleuchtungswinkel von 20°). Die Waschverkratzung wurde unter Verwendung der Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler durchgeführt (vgl. Th. Klimmasch und Th. Engbert, Entwicklung einer einheitlichen Laborprüfmethode für die Beurteilung der Waschstraßenbeständigkeit von Automobil-Decklacken, in DFO-Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, Technologie-Tage, Berichtsband des Seminars am 29. und 30.4.97 in Köln, Herausgeber Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf).

2) Gemessen wurde die Tiefung gemäß DIN ISO 1520.

H 33 574

E. I. du Pont de Nemours and Company

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung und/oder einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats, bei dem man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgebraachte farb- und/oder
10 effektgebende Basislackschicht und/oder ein transparentes, durch radikalische Polymerisation härtbares Überzugsmittel auf der lackierten Oberfläche eines Substrats aufbringt und unter Einwirkung energiereicher Strahlung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Aufbringung der äußeren Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht ein transparentes Überzugsmittel verwendet, dessen
15 Harzfestkörper besteht aus:

- I. 70 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder Prepolymerer und
20 II. 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.-% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von
25 durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit einer oder mehreren
30 niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxygruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen

aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Harzfestkörper des transparenten Überzugsmittels besteht aus:

5

I. 90 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder Prepolymerer und

10

II. 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen Methylpentandiisocyanat (MPDI) und/oder Hexandiisocyanat (HDI) und als von diesen abgeleitete Polyisocyanate solche mit Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretdiongruppen und/oder Biuretgruppen verwendet werden.

15

20

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat das Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und/oder das sich von HDI ableitende Isocyanurat verwendet werden.

25

5. Verfahren zur Herstellung einer Versiegelungsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente Versiegelungsschicht auf eine Einschichtdecklackierung oder auf die äußere Decklackschicht oder äußere Klarlackschicht mehrschichtiger Lackierungen aufgebracht wird.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung und/oder Versiegelung von Kraftfahrzeugen oder Kraftfahrzeugteilen durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die

Versiegelungsschicht auf besonders kratzgefährdete Stellen der Oberfläche eines lackierten Substrats aufgetragen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelungsschicht auf Stellen im Bereich der Schlösser, Türgriffe, Türeinstiege, Ladekanten, Dach und/oder Heck eines Kraftfahrzeugs aufgetragen wird.
9. Substrat, lackiert nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 8.

H 33 574

E.I. du Pont de Nemours and Company

Zusammenfassung:

- 5 Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung und/oder einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats durch Aufbringen eines transparenten, durch radikalische Polymerisation härtbaren Überzugsmittels und Aushärten unter Einwirkung
- 10 energiereicher Strahlung, wobei ein transparentes Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper besteht aus:
- I. 70 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierbaren, olefinische Gruppen aufweisenden Oligo- und/oder Prepolymeren und
 - II. 0 bis 30 Gew.-% radikalisch polymerisierbaren, olefinische Gruppen aufweisenden
- 15 Reaktivverdünnern mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500, wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, erhältlich durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-
- 20 Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen.